

**(54) NEW INK COMPOSITION CURABLE BY ACTINIC RADIATION**

(11) 4-277573 (A) (43) 2.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-38500 (22) 5.3.1991  
 (71) DAINIPPON INK & CHEM INC (72) MASAYUKI KINOSHITA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C09D11/10, C08G59/18, C08G59/20, C08G59/42, C09D11/00

**PURPOSE:** To provide an alkali-developable resist ink compsn. which is highly sensitive and excellent in curability and resistance to water, solvent, and heat.

**CONSTITUTION:** An alkali-developable resist ink compsn. which contains a specific resin curable by actinic radiation and a photopolymn. initiator. The resin is obtd. from a specific oxirane compd. prepd. by epoxidizing a dimer of 2,7-hydroxynaphthalene alone or together with  $\beta$ -naphthol, an unsatd. monocarboxylic acid such as (meth)acrylic acid, and a polycarboxylic acid anhydride.

**(54) MODIFIER FOR COATING MATERIAL**

(11) 4-277575 (A) (43) 2.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-63885 (22) 5.3.1991  
 (71) NIPPON STEEL CHEM CO LTD (72) MORIO KIMURA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C09D161/18, C08G10/02, (C09D161/18, C09D161/06)

**PURPOSE:** To provide the title modifier which is compounded into a coating material to improve the corrosion resistance of the material by reacting an arom. polycyclic compd. with a phenol and a cross-linker comprising a formaldehyde compd. or dihydroxybenzene compd.

**CONSTITUTION:** The title modifier comprises a thermoplastic arom. polycyclic resin having an average mol.wt. of 300-1000 and is prepd. by reacting 100mol of an arom. polycyclic compd. (e.g. acenaphthene, naphthalene, or diphenyl ether) with 10-50mol of a phenol (e.g. phenol or a 3-5C alkylphenol) and 50-200mol of at least one cross-linker selected from the group consisting of formaldehyde compds. and dihydroxybenzene compds. (e.g. paraformaldehyde or p-xylylene glycol). The modifier is compounded into a coating material to improve the corrosion resistance of the material.

**(54) CORROSIONPROOF COATING COMPOSITION**

(11) 4-277576 (A) (43) 2.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-63887 (22) 5.3.1991  
 (71) NIPPON STEEL CHEM CO LTD (72) MORIO KIMURA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C09D163/00, C09D5/08, C09D161/18, (C09D161/18, C09D163/00)

**PURPOSE:** To provide the title compsn. excellent in corrosion resistance by incorporating a thermoplastic polycyclic arom. resin obtd. by reacting a polycyclic arom. compd. with a phenol and a specific cross-linker, an epoxy resin, and an amine curative into the compsn.

**CONSTITUTION:** The title compsn. contains as the essential components a thermoplastic polycyclic arom. resin with an average mol.wt. of 300-1000 prepd. by reacting 100mol of an arom. polycyclic compd. (e.g. acenaphthene, naphthalene, or diphenyl ether) with 10-50mol of a phenol (e.g. phenol or a 3-5C alkylphenol) and 50-200mol of at least one cross-linker selected from the group consisting of formaldehyde compds. and dihydroxybenzene compds. (e.g. paraformaldehyde or p-xylylene glycol), an epoxy resin, and an amine curative. The compsn., excellent in corrosion resistance, is suitable for a heavy-duty corrosionproof coating.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-277575

(43) 公開日 平成4年(1992)10月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 161/18	PHD	8215-4 J		
C 0 8 G 10/02	N C C	8215-4 J		
// (C 0 9 D 161/18 161:06)				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-63885

(22) 出願日 平成3年(1991)3月5日

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座5丁目13番16号

(72) 発明者 木村 禮男

福岡県北九州市小倉北区井堀3-24-21

(72) 発明者 岡本 弘

福岡県北九州市八幡西区鷹見台4-14-14

(74) 代理人 弁理士 佐野 英一

(54) 【発明の名称】 塗料改質材

(57) 【要約】

〔構成〕多環芳香族化合物100モルに対し、フェノール類10～50モル並びにホルムアルデヒド類及びジヒドロキシベンゼン類から選ばれる少なくとも1種の架橋剤50～200モルとを反応させて得られる平均分子量300～1000の熱可塑性多環芳香族樹脂からなる塗料改質材。

〔効果〕この塗料改質材は塗料との相溶性に優れ、塗料に配合することにより防食性能を高めることができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多環芳香族化合物100モルに対し、フェノール類10～50モル並びにホルムアルデヒド類及びジヒドロキシベンゼン類から選ばれる少なくとも1種の架橋剤50～200モルとを反応させて得られる平均分子量300～1000の熱可塑性多環芳香族樹脂からなることを特徴とする塗料改質材。

【請求項2】 多環芳香族化合物がアセナフテン、ナフタレン、メチルナフタレン、ピレン又はジフェニルエーテルである請求項1記載の塗料改質材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塗料に配合してその特性を改良するための塗料改質材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の合成樹脂塗料については、取り扱い作業性を改善したり、耐水性、耐薬品性、耐候性等を改善したりする目的で塗料改質材を使用することが行われている。この種の改質材としてはコールタール、ピッチ、アスファルト、ギルソナイト等の瀝青物質の他、石油樹脂、クマロン樹脂、キシレン樹脂、スチレンオリゴマー等が知られている（特開昭62-53381号公報）が、いずれも一長一短があるものであった。また、多環芳香族化合物をホルムアルデヒド類やジヒドロキシベンゼンで重縮合した樹脂も知られている（特開昭62-57413号、同62-521号公報）が、これを塗料改質材とすることを教えるものはない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は防食性能及び耐候性を改善する塗料改質材を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、多環芳香族化合物100モルに対し、フェノール類10～50モル及びホルムアルデヒド類又はジヒドロキシベンゼン50～200モルとを反応させて得られる平均分子量300～1000の熱可塑性多環芳香族樹脂からなる塗料改質材である。

【0005】 本発明の塗料改質材の原料として用いる多環芳香族化合物としては、ナフタレン、アルキルナフタレン、ジフェニルエーテル等の2環の化合物、アセナフテン、アントラセン、フェナントレン、ジフェニレンオキサイド等の3環の化合物、ピレン等の4環以上の化合物等が挙げられるが、アセナフテン、ナフタレン、メチルナフタレン、ピレン及びジフェニルエーテルからなる群れから選ばれた1種又は2種以上の化合物である。コールタールから蒸留あるいは晶析等の手段により分離されたこれらの化合物又はこれらの化合物を含有する留分を使用することは極めて有利である。

2

【0006】 もう一つの原料として用いるフェノール類としては、フェノールの他にクレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、ペンチルフェノール等各種のアルキルフェノールが挙げられるが、好ましくはフェノール又はアルキルフェノールであり、より好ましくはフェノール又は炭素数3～5のアルキルフェノールである。フェノール類は前記多環芳香族化合物100モルに対して10～50モル、好ましくは15～30モル用いられる。フェノール類が多くても、少なくともエポキシ樹脂、エポキシ樹脂等の塗料用樹脂との相溶性が低下したり、塗料に配合したとき耐水性が低下する。

【0007】 架橋剤としてはホルムアルデヒド類又はジヒドロキシベンゼンが使用される。ホルムアルデヒド類としては、ホルマリン、トリオキサン、パラホルムアルデヒド等が挙げられるが、好ましくはパラホルムアルデヒドである。ジヒドロキシベンゼンとしては、パラキシリレンジグリコールが好ましい。架橋剤は前記多環芳香族化合物100モルに対して50～200モル、好ましくは80～150モル用いられる。なお、このモル比はパラホルムアルデヒド等の多量体については、ホルムアルデヒドに換算して計算したものである。架橋剤が多くても、少なくとも適当な分子量の多環芳香族樹脂が得られず、相溶性が低下したり、防食効果が発揮されないなどの問題を生ずる。多環芳香族化合物、フェノール類と架橋剤との反応は、有機スルホン酸、硫酸、しゅう酸、塩酸等のプロトン酸の存在下、90～200℃で行うことができる。反応終了後、水洗、蒸留等により酸触媒や未反応原料を分離して平均分子量300～1000の熱可塑性多環芳香族樹脂を得る。この熱可塑性多環芳香族樹脂は多環芳香族化合物1～3個又は多環芳香族化合物1～3個とフェノール類1～2個がメチレン基、ジメチレンエーテル基又はキシリレン基を介して結合したものであり、平均的な多環芳香族化合物とフェノール類の合計数は2～4個である。

【0008】 本発明の塗料改質材は、エポキシ樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料等の各種の樹脂に配合して改質することが可能であるが、防食効果を改善する目的からするとエポキシ樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料等の防食塗料に配合することが適当である。特に、重防食塗料として知られているエポキシ樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料に配合すると、防食効果がより一層向上する。塗料改質材の配合量は、塗料改質材を含む塗料中の全樹脂分の1～70重量%、好ましくは30～60重量%の範囲である。また、当然のことであるが塗料にはこの塗料改質材の他に、顔料、充填材、溶剤等の配合材を配合することができる。

【0009】

【実施例】 実施例1 アセナフテン0.70モル、パラ-  
t-ブチルフェノール0.30モル、パラホルムアル

3

デヒド0.80モルとを10重量%のしゅう酸触媒の存在下、約110℃で4時間反応したのち、トルエンを加えて溶解させ、水洗して触媒を除去し、次いで減圧蒸留して未反応原料を分離して熱可塑性多環芳香族樹脂を得た。この熱可塑性多環芳香族樹脂は、蒸気圧浸透法による平均分子量532、軟化点(B&R)114℃であり、これを塗料改質材とした。この塗料改質材をトルエン/MEK=1:1のシンナーに溶解させた50%溶液6.44gを、エポキシ樹脂(AER664 旭化成(株)製 60%溶液)4.75g及び変性ポリアミン系硬化剤(ラッカーマイドTD-973TI 大日本インキ(株)製)0.72gからなるエポキシ樹脂系塗料樹脂と混合し、直径75mmの目皿に流し、2日間乾燥後、相溶性を判定した。結果は樹脂ブリードなく、塗膜透明であり、塗料改質材として使用可能であることが判明した。また、この塗料改質材をトルエン/MEK=1:1のシンナーに溶解させた50%溶液11.6gを、1級OH含有エポキシポリオール(EP-6050 旭電化(株)製)及びTDI系イソシアネート(D-103 武田薬品(株)製)からなるウレタン樹脂系塗料樹脂(イソシアネート/エポキシポリオール=0.8当量比)5.8gと混合し、上記と同様にして相溶性を判定したところ、同様に優れた結果が得られた。また、この塗膜について水蒸気透過度(100 $\mu$ m換算)したところ、25g/m<sup>2</sup>・dayであった。

【0010】実施例2アセナフテンとパラ-tert-ブチルフェノールのモル比を変えた他は実施例1に準じて塗料改質材を得、これについて実施例1と同様にして相溶性を判定した。エポキシ樹脂系塗料樹脂については、アセナフテン/パラ-tert-ブチルフェノールのモル比が9/1及び8/2のとき、樹脂ブリードなく、塗膜不透明であり、7/3のとき樹脂ブリードなく、塗膜透明であった。ウレタン樹脂系塗料樹脂については、モル比が9/1のとき、樹脂ブリードなく、塗膜不透明であり、8/

4

2及び7/3のとき樹脂ブリードなく、塗膜透明であった。いずれも、塗料改質材として使用可能であることが判明した。しかし、モル比10/0のときは、ウレタン樹脂系塗料樹脂及びエポキシ樹脂系塗料樹脂についていずれも樹脂ブリード有りであり、塗料改質材として使用不能であることが判明した。

【0011】実施例3パラ-tert-ブチルフェノールの代わりにフェノールを使用し、アセナフテンとフェノールのモル比を変えた他は実施例1に準じて塗料改質材を得、これについて実施例1と同様にして相溶性を判定した。エポキシ樹脂系塗料樹脂については、アセナフテン/フェノールのモル比が8/2のとき、樹脂ブリードなく、塗膜僅かに不透明であった。ウレタン樹脂系塗料樹脂については、モル比が8/2のとき、樹脂ブリードなく、塗膜不透明であり、7/3のとき樹脂ブリードなく、塗膜透明であった。いずれも、塗料改質材として使用可能であることが判明した。

【0012】実施例4表1に示す多環芳香族化合物、パラ-tert-ブチルフェノール及び架橋剤とを実施例1の方法に準じて反応させて、表1に示す塗料改質材を得た。架橋剤がパラフォルムアルデヒドのとき、多環芳香族化合物/パラ-tert-ブチルフェノールのモル比は8/2、パラフォルムアルデヒド/多環芳香族化合物のモル比は0.8~1.5とし、架橋剤がパラキシリレンジグリコールのとき、多環芳香族化合物/パラ-tert-ブチルフェノールのモル比は7/3、キシリレンジグリコール/多環芳香族化合物のモル比は0.55~0.6とした。得られた塗料改質材について、実施例1と同様にして相溶性の判定及び水蒸気透過度の測定を行った。結果は相溶性については、全ての塗料改質材がウレタン系塗料及びエポキシ系塗料の両者について、相溶性良好であった。その他の結果を表1に示す。

【0013】

【表1】

塗料改質材 材 No	多環芳香 族化合物	架橋剤	軟化点 ℃	水蒸気透過度	
				ウレタン系	エポキシ系
1	AC	PF	119	24	27
2	N	PF	116	40	38
3	N	PXG	134	36	
4	MN	PF	109	30	31
5	MN	PXG	136	36	
6	AC油	PF	135	27	27
7	HO	PF	56	33	
8	HO	PXG	105	33	
9	PY	PF	118	28	
10	PE	PF	<20	27	26
11	PE	PXG	95	29	
比較	塗料改質材を配合しないもの			67	69

注) ACはアセナフテン、AC油はアセナフテンを約70重量%含むアセナフテン留分、Nはナフタレン、MNはメチルナフタレン、HOはタールピッチを熱分解する際生ずる高沸点油を部分水素化した重質油、PYはメチルナフタレン1モルとピレン7モルの混合物、PEはジフェニルエーテルを示し、PFはパラフォルムアルデヒド、PXGはパラキシリレングリコールを示す。また、水蒸気透過度の単位は実施例1と同じ。

【0014】次に、上記塗料改質材を配合したウレタン樹脂系防食塗料をつくり、塗料性能を測定した。塗料は主剤85重量%と硬化剤15重量%からなる2液型とし、主剤中に上記塗料改質材(60%トルエン溶液)23.8重量部、エポキシポリオール(60%エピクロンH-215)21.3重量部、タルカンパウダー25.3重量部、酸化チタン5.0重量部、無水石膏2.5重量部、よう変剤0.9重量部、シンナー他6.2重量部を配合し、硬化剤中にトリメチロールプロパンアダクトTDI(75%タケネートD-103H)11.4重量部及びトルエン3.6重量部を配合した。この両者を混合して塗膜を形成し、室温で7日間硬化、乾燥したの

ち、塩水促進試験(基準値 7日間浸漬後、ふくれの発生など異常がないこと)、耐原油促進試験(基準値 7日間浸漬後の重量変化が0.5g/dcm<sup>2</sup>以下であること)、塩水噴霧試験(30日間噴霧後のクロスカット部のはくり巾mm)、温度勾配試験(塗膜側を60℃、鉄板側を15℃としてふくれの発生が生じない期間day)を行った。その他、耐侯性試験(ウエザーメーターでの上塗り塗料の黄変度)を行ったが、これはいずれも良好であった。また、比較として塗料改質材を配合しない塗料についても試験を行った。結果を表2に示す。

【0015】

【表2】

塗料改質 剤 No	塩水促 進試験	耐原油 促進試験	塩水噴 霧試験	温度勾配 試験
1	○	○	<1	6
2	△	○	7	3
3	○	○	6.5	3
4	○	○	4.5	6
5	○	○	10	4
6	○	○	4	8
7	△	○	5.5	>25
8	△	○	3	>25
9	○	○	4	7
10	△	○	1.5	18
11	△	○	10	6
比較	×	○	>10	3

注) ○は基準値以上で合格、△は基準値に近い、×は基準値よりかなり低い。

【0016】

30 ことにより防食性能を高めた塗料とすることができる。

【発明の効果】本発明の塗料改質材は、これを配合する